

PCT COOPERATION TREATY

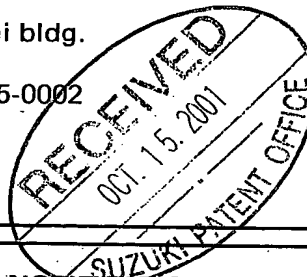
PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Ikuo
Atagoyama Bengoshi bldg.
6-7, Atago, 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0002
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 24 September 2001 (24.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 1313CA	
International application No. PCT/JP01/04187	International filing date (day/month/year) 18 May 2001 (18.05.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 May 2000 (19.05.00)
Applicant TOYO SEIKAN KAISHA, LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 May 2000 (19.05.00)	2000-147980	JP	10 Sept 2001 (10.09.01)
15 June 2000 (15.06.00)	2000-180343	JP	10 Sept 2001 (10.09.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des C. lombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Shinji IGARASHI

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-235784 A (Hiroshi UENO), 31 August, 1999 (31.08.99), (Family: none)	1-8
A	JP 7-285203 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), (Family: none)	1-8
A	JP 7-276564 A (Toray Ind. Inc), 24 October, 1995 (24.10.95), (Family: none)	1-8
A	JP 7-195617 A (Toyo Seikan Kaisha Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), (Family: none)	1-8
A	JP 4-25455 A (Dainippon Insatsu Kabushiki Kaisha), 29 January, 1992 (29.01.92), (Family: none)	1-8
A	JP 7-138387 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95),	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2001 (10.08.01)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2001 (21.08.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>(Family: none)</p> <p>JP 7-207039 A (Toray Ind. Inc), 08 August, 1995 (08.08.95), (Family: none)</p>	1-8

A.
I

B.
調査
I

最
日
日
日
日
国

C.
引
力

区

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P . U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 1 3 1 3 C A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 4 1 8 7	国際出願日 (日.月.年) 1 8 . 0 5 . 0 1	優先日 (日.月.年) 1 9 . 0 5 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 東洋製罐株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-235784 A (上野 博) 31. 8月. 1999 年 (31. 08. 99), (ファミリーなし)	1-8
A	JP 7-285203 A (東洋紡績株式会社) 31. 10月. 1995年 (31. 10. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	JP 7-276564 A (東レ株式会社) 24. 10月. 19 95年 (24. 10. 95), (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 08. 01

国際調査報告の発送日
21.08.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
小石 真弓

4S 9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 7-195617 A (東洋製罐株式会社) 1. 8月. 1995年 (01. 08. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 4-25455 A (大日本印刷株式会社) 29. 1月. 1992年 (29. 01. 92), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-138387 A (東洋紡績株式会社) 30. 5月. 1995年 (30. 05. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-207039 A (東レ株式会社) 8. 8月. 1995年 (08. 08. 95), (ファミリーなし)	1-8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/87594 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04187 (72) 発明者: 市川健太郎 (ICHIKAWA, Kentaro) [JP/JP]; 〒220-0046 神奈川県横浜市西区西戸部町2-206 Kanagawa (JP).
(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 18 日 (18.05.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤一弘 (SATO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒221-0005 神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-7 Kanagawa (JP). 池永啓昭 (IKE-NAGA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒221-0003 神奈川県横浜市神奈川区大口仲町179 Kanagawa (JP). 諸藤明彦 (MOROFUJI, Akihiko) [JP/JP]; 〒241-0032 神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1 Kanagawa (JP).
(30) 優先権データ:
特願2000-147980 2000 年 5 月 19 日 (19.05.2000) JP
特願2000-180343 2000 年 6 月 15 日 (15.06.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: RESIN-COATED METAL PLATE, METAL CAN AND CAN CAP

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属板、金属缶及び缶蓋

(57) Abstract: A resin-coated metal plate having a metal substrate and, formed on the surface thereof, a thermoplastic resin layer, characterized in that the thermoplastic resin layer comprises a polyester containing polyethylene terephthalate as a main component and an ethylene polymer and further comprises tocopherol or a derivative thereof. The resin-coated metal plate exhibits good corrosion resistance and impact resistance (dent resistance) together with good resistance to an atmosphere of both high temperature and high humidity, and thus can be subjected to retort sterilization and can be held in a hot vender after retort sterilization.

(57) 要約:

本発明は、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性樹脂被覆層とから成る樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性樹脂被覆層がポリエチレンテレフタレート为主体とするポリエステルと、エチレン系重合体、特にアイオノマー樹脂及びトコフェロール乃至その誘導体を含むことにより、レトルト殺菌やレトルト殺菌後のホットベンダー等での経時に耐え得る、耐食性、耐衝撃性（耐デント性）、耐高温湿熱性等を兼ね備えることが可能となる。

WO 01/87594 A1



(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- 1 -

明 細 書

樹脂被覆金属板、金属缶及び缶蓋

(技 術 分 野)

本発明は、金属基体にポリエステル組成物から成るフィルムが積層された樹脂被覆金属板に関し、より詳細には、優れた耐衝撃性（耐デント性）、耐高温湿熱性、耐食性、密着性、加工性を有する樹脂被覆金属板、及びこの樹脂被覆金属板から形成された上記特性を有する金属缶並びに缶蓋に関する。

(背 景 技 術)

側面無継目缶（サイド・シームレス缶）は、アルミニウム板、ブリキ板或いはティン・フリー・スチール板等の金属素材を、絞りダイスと、ポンチとの間で少なくとも一段の絞り加工に付して、側面継目のない胴部と、該胴部に継目なしに一体に接続された底部とから成るカップに形成し、次いで所望により前記胴部に、しごき加工或いは曲げ伸ばしにより、側壁部を薄肉化したものが知られている。

このような側面無継目缶の有機被覆法としては、従来より、成形前の金属素材に予め樹脂フィルムをラミネートする方法が知られており、例えば、特開平6-172556号公報には、極限粘度 $[\eta]$ が0.75以上のポリエス

- 2 -

テルフィルムを金属ラミネートに用いることが記載されている。

樹脂被覆に用いられるポリエステルの耐熱性や耐衝撃性を改善するために、ポリエステルに酸化防止剤や改質剤成分を配合することは、従来より屡々行われている。例えば特開平7-138387号公報には、酸化防止剤0.01乃至5重量%を含むポリエステル組成物より形成された金属ラミネート用ポリエステル系フィルムが記載されており、特開平7-207039号公報には、融点が120乃至260℃、ジエチレングリコール成分を0.01乃至1重量%含有し、酸化防止剤を0.001乃至1重量%含有することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルムが記載されている。

側面無継目缶（シームレス缶）は予め金属素材に有機被覆を施した樹脂被覆金属板を絞り加工、曲げ伸ばし加工（ストレッチ加工）或いはしごき加工に付することにより成形されているが、内面有機被覆が上記加工工程において、工具による損傷を受けやすく、このような被覆の損傷部では顕在的或いは潜在的な金属露出を生じ、この部分からの金属溶出や腐食を生じることになる。またシームレス缶の製造では缶の高さ方向には寸法が増大し、且つ缶の周方向には寸法が縮小するような塑性流動を生じるが、この塑性流動に際して、金属表面と有機被覆との密着力が低下すると共に、有機被覆中の残留歪み等により両者の密着力が経時的に低下する傾向も

- 3 -

認められ、このような傾向は缶詰用の内容物を熱間充填し或いは缶詰を低温乃至高温で加熱殺菌する場合に特に顕著になる。

また実際の缶詰製品に要求される実用的な耐衝撃性として、耐デント性と呼ばれるものがある。これは、缶詰製品を落下して、或いは缶詰製品同士が相互に衝突して、缶詰製品に打痕と呼ばれる凹みが生じた場合にもなお、被覆の密着性やカバレッジが完全に保たれることが要求されるという特性である。すなわち、デント試験で被覆が剥離し或いは被覆にピンホールやクラックが入る場合には、この部分から金属溶出や孔食による漏洩等を生じて、内容物の保存性を失うという問題を生じるのである。一般に、耐内容物性に優れたポリエステルの場合、デント試験の際の衝撃を吸収し或いは緩和させるという特性に欠けており、これらの特性の付与が重要な課題となる。

更に缶詰用缶においては、缶の外面に印刷等を施すのが普通であり、印刷インクを焼き付けるための加熱の影響がポリエステルフィルムに生じる。更に、実際の製缶においては、樹脂被覆の歪み除去安定化等を目的として、缶の加熱が行われる場合もあり、この加熱によるポリエステルへの影響も無視できない。ポリエステルは、加熱により熱劣化、すなわち分子量が低下する傾向があり、これにより耐デント性が低下し、金属基体との密着性低下或いは被覆性低下やネックイン加工、巻締め加工

- 4 -

等の際の加工性が低下する。

このような高温での熱劣化を受けた後の耐デント性を向上させるものとして、特開平10-19183号公報には、金属基体の樹脂被覆層として、(I)ポリエチレンテレフタレート・セグメントと(II)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントと(III)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたポリエステル・セグメントとから成るポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を少なくとも一種類含有することを特徴とする積層体が記載されている。

しかしながら、上記積層体から成る缶では、高温での熱履歴を受けた後の耐デント性は顕著に向上されたが、レトルト殺菌のような高温湿熱条件下に付された場合や、またホットベンダーに付された場合にまで、十分満足のいく耐食性や耐衝撃性が得られてはいなかった。

また特開平7-195617号公報には、金属板の両面又は片面に、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物から誘導され、ジカルボン酸成分を100モル%とするとき、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸50～95モル%と、イソフタル酸及び／又はオルソフタル酸50～5モル%とから成り、ジヒドロキシ成分がエチレングリコールを主成分とする化合物である飽和ポリエステル樹脂75～95重量部と、アイオノマー樹脂1～25重量部とから成る樹脂組

- 5 -

成物の被膜を設けた樹脂被覆金属板が記載されており、この樹脂被覆金属板は、優れた耐衝撃性及び密着性を保持しながら、良好なフレーバー性を有するものであった。

しかしながら上記従来技術では、特定のポリエステル樹脂を調製しなければならず、特にイソフタル酸は比較的高価であるため、低廉な汎用ポリエステル樹脂を用いた場合にも高度な耐衝撃性及び密着性、並びにフレーバー性を有することが望まれている。

また、汎用ポリエステル樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドするとアイオノマー樹脂の凝集によるブツが発生するという新たな技術的課題が生じる。

更に、樹脂被覆層の金属基体への密着性のいっそうの向上、高速製缶に対応できる加工性のいっそうの向上が求められている。また、内容物が酸性の腐食性の強いものでも、レトルト殺菌やその後の経時に耐える耐高湿熱性の向上や、レトルト殺菌後の耐衝撃性の向上、レトルト殺菌や衝撃を受けた後での耐食性の向上も重要な技術的課題となっている。

(発明の開示)

本発明の目的は、レトルト殺菌やレトルト殺菌後のホットベンダー等での経時に耐え得る、耐食性、耐衝撃性(耐デント性)、耐高温湿熱性等を兼ね備えた樹脂被覆金属板を提供するにある。

- 6 -

また本発明の他の目的は、樹脂被覆金属板の製膜性が向上し、加工性に優れ、密着性、フレーバー性という缶性能を満足し得ると共に、汎用ポリエステル樹脂を用いることができ、更にプライマーを用いなくても接着性を有することにより、コストダウンを図ることが可能である樹脂被覆金属板を提供することである。

本発明の更に他の目的は、これらの特性を備えた金属缶及び缶蓋を提供することである。

本発明によれば、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性樹脂層とから成る樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性樹脂層がポリエチレンテレフタレート为主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成り、且つ該樹脂層にトコフェロール乃至その誘導体を0.05乃至3重量%含有することを特徴とする樹脂被覆金属板が提供される。

本発明の樹脂被覆金属板においては、

1. 前記ポリエステルとエチレン系重合体とを、95:5乃至50:50の重量比で含有すること、
2. 前記エチレン系重合体がアイオノマーを含有すること、
3. 前記被覆層の温度260℃及び剪断速度 122 s e c^{-1} における熔融粘度が2000～10000センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)が0.6～1.5の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の分散相として存

- 7 -

在していること、

4. 被覆層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であること、

5. 被覆層中に二官能性フェノールのノボラック樹脂が配合されていること、

が好ましい。

本発明によればまた、上記樹脂被覆金属板を缶内面となるように成形して成る金属缶が提供される。

本発明によればまた、上記樹脂被覆金属板を缶内面側となるように成形して成る金属蓋が提供される。

(図面の簡単な説明)

図1は、本発明に用いるトコフェロールの熱減成について説明する図である。

図2は、本発明に用いるトコフェロールの焦げ抑制効果を説明するための図である。

図3は、本発明に用いるトコフェロールのPETの分子量への影響を説明するための図である。

図4は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示す図である。

図5は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の他の一例を示す図である。

(発明を実施するための最良の形態)

本発明の樹脂被覆金属板においては、樹脂被覆とし

- 8 -

て、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルにエチレン系重合体を組み合わせ、このポリエステル組成物にトコフェロール乃至その誘導体を0.05乃至3重量%の割合で配合していることが重要な特徴であり、これにより、樹脂被覆金属板に優れた耐食性、耐衝撃性、耐高温湿熱性が付与され、特にレトルト殺菌やホットベンダー等の過酷な条件下に付された場合にも、これらの特性が維持される点が重要な特性である。

本発明において、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成るポリエステル組成物に配合する、トコフェロールは、従来より酸化防止剤として、ポリエステル樹脂の熱処理時における減成による分子量低下を防止して耐デント性を向上させるものであることは既に知られているが、本発明においては、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成るポリエステル組成物にこのトコフェロールを配合すると、耐デント性のみならず、レトルト殺菌やホットベンダー等の過酷な条件に付され被膜にクラックが生じたような場合でも、クラックから腐食が進むことが防止され、耐食性が著しく向上するという、予想外の新しい効果を得ることができたのである。

すなわち、後述する実施例の結果から明らかなように、樹脂被覆金属板から成る缶壁についてクロスカット試験を行ったところ、本発明の樹脂被覆金属板から成る缶壁は、ほとんど腐食が進んでおらず、耐食性が顕著に向上

- 9 -

されていることが明らかである。

本発明に用いるトコフェロール乃至その誘導体は、図 1 に示すように、ポリエチレンテレフタレートの加工温度である 260～270℃で 80%以上の重量を保持していることからわかるように、熱による減成が少なく耐熱性に優れているという特性を有しているため、ポリエチレンテレフタレートに配合した場合にもトコフェロールが有する優れた特性を損なうことなく発揮することができるのである。しかもトコフェロール(ビタミン E)は、内容物へ溶出した場合にも安全であり、衛生的特性にも優れたものである。

ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルに改質剤成分として配合するエチレン系重合体は、ポリエステルの耐衝撃性を向上すると共に、金属板への密着性、加工性を向上し、金属板上に均一な樹脂被覆を形成させるものである。その一方、エチレン系重合体は、加熱により焦げる傾向があり、ポリエステル中にエチレン系重合体のみを配合したのでは、製膜性に劣り、ブツの発生等を招くおそれがあるが、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成るポリエステル組成物にトコフェロールを 0.05 乃至 3 重量%の割合で配合することにより、本発明においては、エチレン系重合体のこのような焦げを抑制し、製膜性を向上することが可能となったのである。

すなわち、図 2 に示すように、ポリエチレンテレフタレ

- 10 -

ートにエチレン系重合体としてアイオノマー樹脂を18重量%配合したポリエステルと、ポリエチレンテレフタレートにアイオノマー樹脂18重量%及びトコフェロールを0.5重量%配合したポリエステルでは、トコフェロールを配合したポリエステルの焦げの発生数が顕著に減少しているのである。これはトコフェロール自体が酸化されてアイオノマーの酸化を防止することが可能になるためと考えられる。

また本発明においても、トコフェロールは酸化防止剤として、ポリエチレンテレフタレートの熱減成による分子量低下を有効に抑制することも勿論可能である。すなわち、図3に示すように、ポリチレンテレフタレート及びエチレン系重合体から成るポリエステル組成物へのトコフェロール添加量を変えて加熱した場合に（加熱前分子量：58000）、トコフェロールの添加量が多いほど分子量の低下が抑制されており、トコフェロールを一定量添加することによりポリエステルの熱減成による分子量低下を有効に防止して耐デント性の向上を図ることが可能となるのである。

本発明においては、トコフェロール乃至その誘導体はポリエステル組成物に0.05乃至3重量%、特に好ましくは0.1乃至2重量%の割合で含有させることが必要である。上記範囲よりも少ないと、トコフェロール乃至その誘導体により得られる上述した優れた効果をポリエステル組成物に充分に発現することができず、また上記範囲

より多いとポリエステルゲル化を生じて被膜の平滑性が失われてシームレス缶への成形が困難になる傾向がある。

また、本発明の樹脂被覆金属板では、エチレン系重合体としてアイオノマー樹脂を使用し、樹脂被覆層が、温度 260°C 及び剪断速度 122 sec^{-1} における熔融粘度が $2000 \sim 10000$ センチポイズであり、被覆層中の熱可塑性ポリエステルの固有粘度 (IV) が $0.6 \sim 1.5$ の範囲であり、且つ前記被覆層中でアイオノマー樹脂が平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の分散相として存在していることが重要な特徴である。

この樹脂被覆金属板においては、アイオノマー樹脂は熱可塑性ポリエステル樹脂と相溶せずにポリエステル樹脂中で凝集し、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の分散相として存在することによって、アイオノマー樹脂が有する強靱性、耐摩耗性という優れた特徴が損なわれることなく、被覆樹脂に発現されるのである。従って、汎用ポリエステル樹脂をマトリックスとして組み合わせた場合にも、マトリックスたる汎用ポリエステル樹脂に耐衝撃性（特に耐デント性）、密着性、耐食性を付与することが可能となるのである。

本発明において、アイオノマー樹脂の分散相の粒径が耐デント性に関与することは、本発明者等が実験等により見出したものであり、その理由は明らかでないが、後述する実施例の結果から明らかである。すなわち、分散

相の平均粒径が $5\mu\text{m}$ よりも小さい場合（実施例18）では、耐デント性を示す平板デントによる平均電流値が 0.3mA 程度であるのに対し、平均粒径が $5\mu\text{m}$ より大きい場合（比較例7及び8）においては、上記平均電流値が 3.0mA 程度と、耐デント性が顕著に劣っていることが明らかである。

また、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下にするためには、被覆層中の熱可塑性ポリエステル固有粘度（IV）が $0.6\sim 1.5$ の範囲、特に $0.65\sim 1.2$ の範囲にあることが重要である。すなわち固有粘度が上記範囲より小さいと、アイオノマー樹脂はポリエステル中で均一に分散されず分散粒径が上記範囲より大きくなり、また固有粘度が上記範囲より大きい場合には、被覆層中でアイオノマー樹脂を分散させることによって得られる効果、耐デント性等が十分に得られない。

また、固有粘度が上記範囲にあることは、特にレトルト殺菌後の耐食性を向上させる上で重要である。すなわち、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因は、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、被覆層中の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度を上記範囲にすることにより、レトルト後の腐食成分に対するバリアー性や機械的性質を向上させて、レトルト後の耐食性（耐レトルト性）を向上させることが可能

となるのである。

更に、アイオノマー樹脂の分散相の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とするためには、被覆層の温度 260°C 及び剪断速度 122sec^{-1} における溶融粘度が $2000\sim 10000$ センチポイズ、特に $3000\sim 8000$ センチポイズの範囲にあることも重要である。すなわち、溶融粘度が上記範囲よりも小さい場合には、樹脂の混練が不十分であり、アイオノマー樹脂が均一に分散されず、分散粒径が大きくなりすぎ、また溶融粘度が上記範囲よりも大きい場合には、押出特性に劣るようになる。

また、溶融粘度が上記範囲にあることは、加工性や耐デント性、また製膜性、特にブツの発生を防止する上でも重要である。すなわち、上記範囲よりも溶融粘度が小さい場合にはブツの発生により製膜性に劣るようになりさらに、十分な耐デント性を得ることができず、また上記範囲よりも溶融粘度が大きい場合には加工性に劣るようになる。

(ポリエステル)

本発明では、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルを好適に用いることができる。すなわちポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとは、芳香族カルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸成分から成り、且つ脂肪族ジオールを主体とするアルコール成分の50%以上がエチレングリコール成分から成るポリエステルの意味する。

上記条件を満足する限り、このポリエステルは、ホモポリエステルでも共重合ポリエステルでも、或いはこれらの2種以上のブレンド物であってもよい。

テレフタル酸成分以外のカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、 p - β -オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

一方、エチレングリコール以外のアルコール成分としては、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等のアルコール成分を挙げることができる。

ポリエステルは、フィルム形成範囲の分子量を有するべきであり、溶媒としてフェノール／テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度 $[\eta]$ は0.5以上、特に0.6乃至1.5の範囲にあるのが腐食成分に対するバリアー性や機械的性質の点でよい。

(エチレン系重合体)

本発明において、ポリエステルの改質剤成分であるエ

チレン系重合体としては、例えば、低ー、中ー、或いは高ー密度のポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーブテンー1共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレンーアクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

これらの中でも、後述するアイオノマー樹脂を好適に使用することができる。

（アイオノマー樹脂）

アイオノマー樹脂は、エチレンと α ， β ー不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部又は全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩であり、中和の程度、すなわちイオン濃度がその物理的性質に影響を及ぼしている。一般に、アイオノマー樹脂のメルトフローレート（以下、単にMFRという）はイオン濃度に左右され、イオン濃度が大きいとMFRが小さく、また融点はカルボキシル基濃度に左右され、カルボキシル基濃度が大きいほど融点も小さくなる。

従って、本発明に用いるアイオノマー樹脂としては、勿論これに限定されるものではないが、MFRが15 g / 10 min 以下、特に5 g / 10 min 乃至0.5 g / 10 min の範囲にあり、且つ融点が100℃以下、特に97℃乃至80℃の範囲にあるものであることが望ましい。

アイオノマー樹脂を構成する α 、 β -不飽和カルボン酸としては、炭素数3～8の不飽和カルボン酸、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステル等を挙げる事ができる。

特に、好適なベースポリマーとしては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やエチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体を挙げる事ができる。

また、このようなエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属イオンとしては、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Z^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等を挙げる事ができるが、本発明においては、特に亜鉛により中和されているものが、架橋の程度が大きく、湿度敏感性が少ないことから、好適に用いることができる。また、金属イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は低級アルコールでエステル化されていてもよい。

前述した通り、本発明の第二の態様の樹脂被覆金属板においては、アイオノマー樹脂がマトリックスたるポリエステル樹脂中で $5\mu\text{m}$ 以下、特に 0.1 乃至 $3.0\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径の分散相として存在していることが重要な特徴であるが、このアイオノマー樹脂の粒径は、ポリエステル中に分散しているアイオノマー樹脂をキシレン等の溶剤で溶解すると、アイオノマー溶出後の痕が顕

- 17 -

微鏡で観察できるので、この痕の直径を測定することによって、アイオノマー樹脂の分散相の粒径を測定することができる。

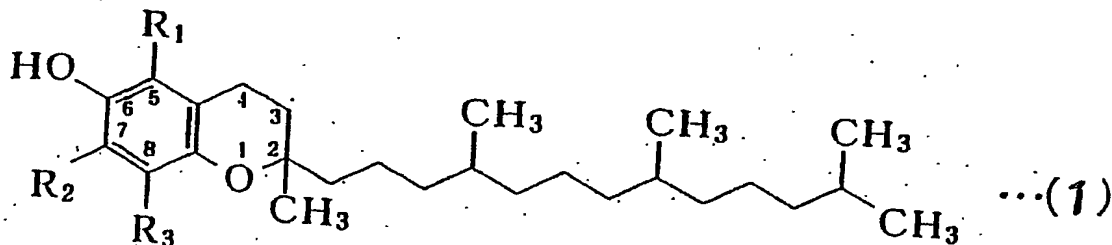
本発明では、ポリエステルとエチレン系重合体の割合は、95：5乃至50：50、特に90：10乃至70：30の範囲にあることが好ましい。上記範囲よりもエチレン系重合体が少ない場合には、エチレン系重合体によるポリエステルの改質、すなわちポリエステルの耐衝撃性、金属板への密着性、加工性を向上し、金属板上に均一な樹脂被覆を形成するという効果が充分に得られないおそれがあり、また上記範囲よりもエチレン系重合体の量が多いと、ブツ、ゲル、フィッシュアイを発生するなどして、金属板上に樹脂被覆層を一定の膜厚で形成しにくく、また加工時にピンホールを生じるおそれがある。

本発明に用いるアイオノマー樹脂は、エチレンから誘導される構成単位を80～99モル%、好ましくは85～96モル%、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位を1～20モル%、好ましくは4～15モル%の量で含有されていることが好ましい。

(トコフェロール乃至その誘導体)

本発明に用いるトコフェロール(ビタミンE)は、下記一般式(1)

【化 1】



で表され、上記式(1)において、 $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ の α -トコフェロール、 $R_1 = R_3 = CH_3$ 、 $R_2 = H$ の β -トコフェロール、 $R_2 = R_3 = CH_3$ 、 $R_1 = H$ の γ -トコフェロール、 $R_3 = CH_3$ 、 $R_1 = R_2 = H$ の δ -トコフェロール等を挙げることができる。

また、上記式(1)において2位の不斉炭素原子に関するd-, l-の光学異性体の何れでもよく、天然品(d形トコフェロール)、合成品(d l形トコフェロール)の何れをも用いることができる。中でも α -トコフェロールを有効に使用することができる。

(二官能性フェノールのノボラック樹脂)

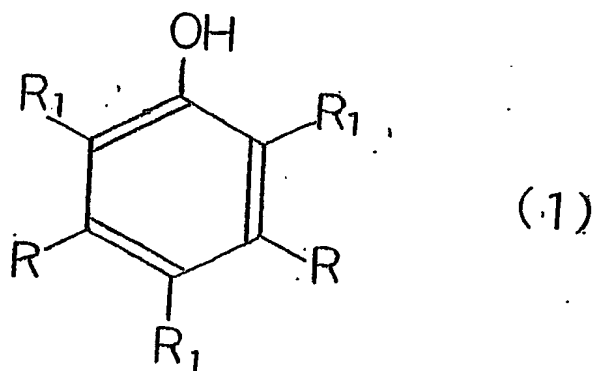
本発明においては、樹脂の改質剤として二官能性フェノールのノボラック樹脂（ノボラック型フェノール樹脂）を配合することが好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を配合したポリエステルフィルムは、過酷な機械的加工や熱処理を受けた後でも、優れたフィルムの密着性と耐食性を維持している。またレトルト殺菌後の高温高湿での

経時に耐える耐高温湿熱性にも優れている。ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルがレトルト後の高温湿熱処理により劣化する原因は、前述した通り、この条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により熱結晶化も促進されることによるが、ポリエステル中に少量のフェノール樹脂を配合することにより、ポリエステルの加水分解による減成を抑制して、樹脂被覆層の劣化傾向が顕著に抑制される。

本発明に用いるノボラック型フェノール樹脂は、それ自体公知の方法、すなわち、フェノール類とホルムアルデヒド又はその機能誘導体とを酸触媒及び水の存在下に反応させることにより得られる。

用いるフェノール類としては、特に限定されないが、単環1価フェノール類、特に下記式(1)

【化1】



式中、R1は、水素原子又は炭素数4以下のアルキル基又はアルコキシ基であって、3個のR1の内2個は水

- 20 -

素原子であり、且つ1個はアルキル基又はアルコキシ基であるものとし、Rは水素原子又は炭素数4以下のアルキル基である。

で表される2官能性フェノール、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、p-tertブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール等の2官能性フェノールの1種又は2種以上を主体とするものが好適である。

一方、反応に用いるホルムアルデヒドは一般にホルマリン溶液として入手できるものが使用され、一方ホルムアルデヒドの機能誘導体としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。

酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸、乳酸などが使用される。フェノール類に対するホルムアルデヒドの使用量には特に制限はなく、従来ノボラック樹脂の製造に使用されている量比で用いることができ、例えばフェノール類1モル当たり0.8乃至1モルの量比であってよい。反応は、一般に反応系を環流下に加熱することにより行われ、生成した樹脂は、脱水、中和、洗浄、精製などの処理を行って、固形の樹脂分として回収する。

本発明においては、上記フェノール樹脂をポリエステル100重量%当たり0.05乃至25重量%、特に0.1乃至15重量%となる割合でブレンドすることが好ましい。フェノール樹脂のブレンド比が上記範囲を下回ると、

- 21 -

上記範囲内にある場合に比して耐高温湿熱性や耐衝撃性の改善が不十分であり、一方上記範囲を上回ると、フレーバー性が低下する傾向がある。

また本発明においては、ポリエステル組成物にそれ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方によって配合することができる。

ポリエステル樹脂とエチレン系重合体（特にアイオノマー樹脂）、或いは更にフェノール樹脂、トコフェロール等の改質剤成分とのブレンドは、アイオノマー樹脂等の性状に応じて、ドライブレンドやメルトブレンドで行うことができ、前者の場合、樹脂をブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等で混合し、直接押出機のホッパーに供給すればよく、また後者の場合、一軸或いは二軸の押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で混練すればよい。これら何れの場合でもポリエステルとアイオノマー樹脂等とは、最終的にはポリエステルの熔融温度以上の温度でブレンドが行われることになる。またアイオノマー樹脂等を比較的高濃度で含有するマスターバッチを製造し、このマスターバッチをポリエステルにブレンドすることもできる。

ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂等をブレンドした被覆層は、 260°C 及び剪断速度 122 sec^{-1} における熔融粘度が $2000 \sim 10000$ センチポイズ、特に $3000 \sim$

- 22 -

8000センチポイズの範囲となるように、上記方法で混練されることが必要である。

熱可塑性ポリエステル樹脂においては、混練するほど、熱分解によって粘度低下が著しくなるため、被覆層中の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度を0.6～1.5の範囲に維持し、且つアイオノマー樹脂を5 μ m以下の平均粒径で、しかもマトリックスたる熱可塑性ポリエステル樹脂中に均一に分散させるためには、被覆層の熔融粘度が上記範囲になるようにブレンドすることが特に重要になる。

(金属板)

本発明に用いる金属板としては、各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧延等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。

また軽金属板としては、いわゆる純アルミニウム板の他にアルミニウム合金板が使用される。

金属板の元板厚は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50mmの厚みを有するのがよく、この中でも表面処理鋼板の場合には0.10乃至0.30mmの厚み、軽金属板の

場合は 0.15 乃至 0.40 mm の厚みを有するのがよい。

(樹脂被覆金属板及びその製法)

本発明の樹脂被覆金属板において、金属基体上に設けるポリエステル被覆は、上述したポリエステル組成物単独から成っていても、それ以外の少なくとも1つのポリエステル層との積層体から成る層であってもよい。後者の積層体の場合は、エチレン系重合体及びトコフェロールを含有するポリエステル組成物(以下、単にポリエステル組成物と呼ぶことがある)は、少なくとも金属基体と接する側に存在することが、耐食性、耐高温湿熱性及び耐衝撃性の点で重要である。

図4は、本発明の樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示すものであり、この樹脂被覆金属板1は、金属基体2と、容器としたとき内面側となる側に設けられたエチレン系重合体及びトコフェロールを含有するポリエステル組成物から成る層3とから成っている。金属基体2の容器外面側にも熱可塑性ポリエステル層4が形成されているが、この外面側のポリエステル層はポリエステル組成物から成っていても、或いはそれ以外のポリエステル被覆層から成っていてもよい。

樹脂被覆金属基体の他の例を示す図5において、容器内面となる側には、金属基体と接する側に位置するポリエステル組成物から成る下地層3とそれ以外のポリエステル表面層5との積層樹脂層6を設けている以外は図4の場合と同様である。

本発明において、ポリエステル被覆層は、全体として 1 乃至 60 μm 、特に 2 乃至 40 μm の厚みを有するのが金属基体の保護と加工性とのバランスの点でよく、一方、積層被覆の場合、エチレン系重合体及びトコフェロールを含有するポリエステル組成物から成る層と、それ以外のポリエステル層とは、1 : 40 乃至 40 : 1 の厚み比、特に 1 : 20 乃至 20 : 1 の厚み比で存在することが、耐食性、耐高温湿熱性及び耐衝撃性等とのバランスの点で好ましい。

本発明において、金属基体へのポリエステル被覆層の形成は任意の手段で行うことができ、例えば、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。

押出コート法の場合、樹脂の種類に対応する数の押出機を使用し、ダイを通してポリエステルの押出すと共に、これを熔融状態で金属基体上に押出コートして、熱接着させる。金属基体に対するポリエステルの熱接着は、熔融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度は、一般に 90 乃至 290 $^{\circ}\text{C}$ 、特に 100 乃至 280 $^{\circ}\text{C}$ の温度が適当である。

ポリエステルフィルムを用いる場合は、T-ダイ法やインフレーション製膜法で成形したフィルムを用いる。フィルムとしては、押し出したフィルムを急冷した、キャスト成形法による未延伸フィルムを用いることもでき、また、

- 25 -

このフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造された二軸延伸フィルムを用いることもできる。

本発明の樹脂被覆金属板においては、ポリエステルフィルムと金属素材との間にプライマー層を設けることなく、ポリエステルフィルムを金属素材に接着させることが可能であるが、勿論プライマー層を設けることを除外するものではなく、所望により従来公知の接着用プライマーを設けることも可能である。この接着プライマーは、金属素材とフィルムとの両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性とに優れたプライマー塗料としては、種々のフェノールとホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂を50:50乃至1:99の重量比、特に40:60乃至5:95の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は一般に0.01乃至10 μ mの厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてもよく、或いはポリエステルフィルムに設けてもよい。

(金属缶及びその製法)

本発明の樹脂被覆金属板から成る金属缶は、上述した樹脂被覆金属板から形成されている限り、任意の製缶法によるものでよい。この金属缶は側面継ぎ目を有するスリーピース缶であることもできるが、一般にシームレス

- 26 -

缶（ツープース缶）であることが好ましい。このシームレス缶は、上述した樹脂被覆金属板のポリエステル組成物の被覆面が缶内面側となるように、絞り・再しぼり加工、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工（ストレッチ加工）、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし・しごき加工或いは絞り・しごき加工等の従来公知の手段に付することによって製造される。

本発明の金属缶は、上記手段によって製造されるが、好ましくは再絞りによる曲げ伸ばし加工、及び／又はしごき加工を行って側壁部の薄肉化を行う。

その薄肉化は、底部に比して側壁部は曲げ伸ばし加工、及び／又はしごき加工により、樹脂被覆金属板の素板厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みにあるように薄肉化されているのが好ましい。

例えば、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工によれば、樹脂被覆金属板から絞り比1.1乃至3.0の範囲の絞り加工によって前絞りカップを成形し、このカップを絞り比1.5乃至5.0の範囲で再絞りポンチと再絞りダイスによって再絞り加工を行うと共に、上記再絞りダイスの作用コーナー部の曲率半径（ R_d ）を、金属素板厚（ t_B ）の1乃至2.9倍、特に1.5乃至2.9倍の寸法として曲げ伸ばし加工に付することにより薄肉化を有効に行うことができ、側壁部の下部と上部とにおける厚みの変動が解消され、側壁部全体にわたって均一な薄肉化が可能となる。

- 27 -

一般に、缶胴の側壁部を素板厚（ t_B ）基準で80%以下の厚み、45%まで、特に40%までの厚みに薄肉化することができる。

また、上記再絞り加工において、再絞りダイの曲げ伸ばし加工部の後方にしごき加工部を配置して、側壁部に対してしごき加工を行うこともできる。

曲げ伸ばし加工及びしごき加工により、下記式（2）

$$RI = \{ (t_B - t_W) / t_B \} \times 100 \quad \cdots (2)$$

式中、 t_B は素板厚であり、 t_W は側壁部の厚みである。

で定義される薄肉化率 RI が20乃至95%、特に30乃至85%の厚みになるように薄肉化することが好ましい。

得られた缶は、少なくとも一段の熱処理に付し、加工により生じるフィルムの残留歪みを除去し、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させ、更に表面に印刷した印刷インキを乾燥硬化させる。熱処理後の容器は急冷或いは放冷した後、所望により、一段或いは多段のネックイン加工に付し、フランジ加工を行って、巻締用の缶とする。（缶蓋及びその製法）

本発明の樹脂被覆金属板から成る缶蓋は、上述した樹脂被覆金属板から形成されている限り、従来公知の任意の製蓋法によるものでよい。一般には、ステイ・オン・タブタイプのイージイオープン蓋やフルオープンタイプのイージイオープン蓋に適用される。

(実 施 例)

本 発 明 を 次 の 例 で 説 明 す る。

(樹 脂 被 覆 金 属 板 の 作 製)

実 施 例 1 ～ 6 , 1 2 ～ 1 7 , 比 較 例 1 ～ 6 に つ い て は 表 3 に 示 し た 組 成 に な る よ う 、 表 1 に 示 し た 共 重 合 乃 至 ブ レ ン ド し た 組 成 の ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 、 表 2 に 示 し た エ チ レ ン 系 重 合 体 、 及 び ト コ フ ェ ロ ー ル (チ バ ・ ス ペ シ ャ ル テ イ ・ ケ ミ カ ル ズ (株) 製 I R G A N O X E 2 0 1) を ヘ ン シ ェ ル ミ キ サ ー で 予 備 混 合 し た 後 、 ピ ン ミ ル 等 に て 粉 砕 し た も の を 二 軸 押 出 機 に 投 入 し て 溶 融 混 練 し 、 T ダ イ を 通 し て 厚 さ $20\mu\text{m}$ と な る よ う に 押 出 し た も の を 冷 却 ロ ー ル に て 冷 却 し て 得 ら れ た フ ィ ル ム を 巻 き 取 り キ ャ ス ト フ ィ ル ム と し た 。 こ の 際 、 温 度 条 件 は 、 各 樹 脂 ご と の 最 適 温 度 を 選 定 し た 。

但 し 、 実 施 例 1 3 に つ い て は 、 2 台 の 二 軸 押 出 機 お よ び 2 層 T ダ イ を 用 い 、 表 3 で 示 し た 樹 脂 を 下 層 、 表 1 に 示 し た ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 B を 表 層 に し 、 表 層 $5\mu\text{m}$ 、 下 層 $15\mu\text{m}$ の 2 層 キ ャ ス ト フ ィ ル ム を 作 製 し た 。

実 施 例 1 ～ 6 , 1 2 ～ 1 5 、 比 較 例 1 ～ 4 に つ い て は 、 こ れ ら 作 製 し た キ ャ ス ト フ ィ ル ム を 、 T F S 鋼 板 (板 厚 0.18mm 、 金 属 ク ロ ム 量 $120\text{mg}/\text{m}^2$ 、 ク ロ ム 水 和 酸 化 物 量 $15\text{mg}/\text{m}^2$ の 両 面 に 、 熱 ラ ミ ネ ー ト し 、 直 ち に 水 冷 却 す る こ と に よ り 樹 脂 被 覆 金 属 板 を 得 た 。 こ の と き 、 ラ ミ ネ ー ト 前 の 金 属 板 の 温 度 は 、 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 の 融 点 よ り 15°C 高 く 設 定 し た 。 ま た ラ ミ ネ ー ト ロ ー ル 温 度 は 150

- 29 -

℃、通板速度は40 m / minでラミネートを行った。

実施例16、比較例5については、板厚0.24 mmのアルミニウム合金板(A3004H39材)を用いた以外は、実施例1～6、12～15、比較例1～4と同様に樹脂被覆金属板を得た。

実施例17、比較例6については、板厚0.25 mmのアルミニウム合金(A5052H38材)を用いた以外は、実施例1～6、12～15、比較例1～4と同様に樹脂被覆金属板を得た。

実施例7～11について、250℃に加熱したTFS鋼板(板厚0.18 mm、金属クロム量120 mg / m²、クロム水和酸化物量15 mg / m²)上に、表3に示した組成の樹脂(トコフェロールはチバ・ステシャルティ・ケミカルズ(株)製IRGANOX E217DFを使用)をドライブレンドしてエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65 mm押出機に供給し、外面側として、厚さ20 μmとなるように熔融押出しを行いTFS片面側にラミネートした。次いで、内面側として、同じ樹脂成分をエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65 mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ20 μmとなるように熔融押出しを行い、もう一方の面にラミネートし樹脂被覆金属板を得た。

実施例18、比較例7～11については、表6に示した組成になるよう第1成分として表4に示したポリエステル樹脂、第2成分として表5に示したアイオノマー樹脂を二

軸押出機に投入して熔融混練し、Tダイを通して厚さ $30\mu\text{m}$ となるように押し出したものを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻き取りキャストフィルムとした。この際、温度条件は各樹脂に合った最適温度条件を選定した。

但し、実施例18については第3成分としてトコフェロールを1wt%添加した。

実施例18、比較例7～9については、これら作製したキャストフィルムを、TFS鋼板(板厚 0.18mm 、金属クロム量 $120\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム水和酸化物量 $15\text{mg}/\text{m}^2$)の両面に熱ラミネートし、ただちに水冷することにより樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度は、ポリエステル樹脂の融点より 15°C 高く設定した。また、ラミネートロール温度は 150°C 、通板速度は $40\text{m}/\text{min}$.でラミネートを行った。

評価方法は以下の通りである。

実施例19～21比較例12については、表8に示した組成になるようポリエステルとして、イソフタル酸5mol%変成ポリエチレンテレフタレートを用い表7に示した組成のエチレン系共重合体およびトコフェロール(チパ・スペシャリティーケミカルズ(株)製IRGANOX E201)をヘンシェルミキサーで予備混合した後、ピンミル等にて粉碎したものを二軸押出機に投入して熔融混練し、Tダイを通して厚さ $20\mu\text{m}$ となるように押し出したものを冷却ロールにて冷却して得

られたフィルムを巻とり、キャストフィルムとした。この際、温度条件は、各樹脂にあった最適温度条件を選定した。その後、これら作製したキャストフィルムを、T F S 鋼板（板厚 0.18 mm、金属クロム量 120 mg / m²、クロム水和酸化物量 15 mg / m²）の両面に、熱ラミネートし、ただちに水冷することにより積層体を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度は、ポリエステル樹脂の融点より 15℃ 高く設定した。また、ラミネートロール温度は 150℃、通板速度 40 m / min でラミネートを行った。

（平板デント E R V 試験）

樹脂被覆金属板を、5℃、湿潤下にて、厚み 3 mm、硬度 50° のシリコンゴムに評価すべき被覆面を接触させて、金属板を挟んだ反対側に直径 5 / 8 インチの鋼球をおき、1 kg のおもりを 40 mm の高さから落下させて衝撃張り出し加工を行った。

衝撃加工部の樹脂の被膜割れの程度を電圧 6.00 V での電流値で測定し、6 個の平均を取り、加工による金属露出の評価を行った。

評価結果は、

○：平均電流値 < 0.1 mA

×：平均電流値 > 0.1 mA

で示した。

（密着性試験）

樹脂被覆金属板を元厚みの 50% の厚みになるまで圧

- 32 -

延加工し、その圧延加工した樹脂被覆金属板にカッターでクロスカットを入れ、その部分にセロテープ（ニチバン社製24mm）を貼り、そのセロテープを剥離した。

評価はセロテープ剥離後の樹脂被膜の剥離状態から評価した。

評価結果は、

○：フィルムの剥離がない

×：フィルムの剥離がある

で示した。

（クロスカット試験）

作製した金属缶の缶壁上部から3cm×3cmを切り出し、カッターでクロスカットを入れた後、0.1%塩化ナトリウム水溶液に浸し、50℃で1週間経時した後、腐食状況を観察した。評価はクロスカット部からのフィルムの剥離及びフィルム下腐食の大きさで行った。

評価結果は、

○：1mm未満のフィルム剥離又はフィルム下腐食

×：1mm以上のフィルム剥離又はフィルム下腐食

で示した。

（レトルト処理試験）

95℃で蒸留水を充填後、135℃30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、評価が金属缶である場合は、缶内面、蓋である場合は蓋内面の腐食状態を観察した。

評価結果は、○：腐食が全く認められない。

- 33 -

×：腐食等の異常が認められる、

で示した。

(パック試験)

評価が金属缶である場合は、コーラを充填した缶を横向きに静置した後、5℃において、金属板の圧延方向に対し直角となる缶軸線上で、缶のネック加工部の缶底側終点に、径65.5mmの球面を有する1kgのおもりを40mmの高さから球面が缶に当たるように落下させて衝撃を与えた。その後37℃の温度で貯蔵試験を行い、1年後の缶内面の状態を観察した。

評価が蓋である場合は、コーラを充填した缶を37℃の温度で貯蔵試験を行い、1年後の蓋内面の状態を観察した。

(溶融粘度)

樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行い、サンプルとした。溶融粘度はキャピログラフ(東洋精機(株)製)を用いて260℃、122sec⁻¹で測定した。

(IV(固有粘度))

樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルを200±0.2mg秤量した後、フェノール：1，1，2，2-テトラクロロエタン＝1：1(重量比)の混合溶媒20mlに加え、130℃の油浴中で攪拌しながら約30分で溶解し、室温まで放冷する。その後室温になった溶液を

ガラスフィルターを通して $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水槽中に固定したウベローデ型粘度計に充填し、温度が安定したところで落下時間を3回測定する。上記方法にて計測した結果を以下の式に代入し、計算した結果をIV（固有粘度）とした。

【数1】

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k'C\eta_{sp}}}{2k'C} \quad \eta_{sp} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

ここで、

$[\eta]$:	IV（固有粘度：dl/g）
η_{sp}	:	比粘度
k'	:	ハギンスの恒数（=0.33）
C	:	濃度（g/dl）
τ	:	溶液の落下時間(sec)
τ_0	:	溶媒の落下時間(sec)

（分散粒径）

樹脂被覆金属板より金属を溶解してフィルムを単離し、その後少なくとも24時間真空乾燥を行ったサンプルをキシレン（温度 60°C ）中に1分間浸漬した後、大気中にて乾燥したフィルム表面を走査電子顕微鏡により観察した。粒径は写真中の粒の面積を測定し、その面積の真円相当径を少なくとも100以上の任意の粒について算出した結果を平均したものとした。

(缶 デント 試験)

レトルト耐食性試験と同様な手順でレトルト処理を行った後、37℃の保温庫内にて1ヶ月間経時した缶に対して、側壁に直径5／8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。加工後蒸留水を抜き取り、その後、衝撃加工部の樹脂被覆の割れの程度を加工部に6.00Vの電圧をかけたときの電流値で評価した。

(実施例 1 ～ 15)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。どの樹脂被覆金属板も耐デント性、密着性に優れたものであった。

これらの樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径166mmの円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞りーしごきカップを得た。

この深絞りカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径：66mm

カップ高さ：128mm

素板厚に対する缶壁部の厚み：65%

素板厚に対するフランジ部の厚み：77%

この深絞りしごきカップを、常法に従いドーミング成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付

- 36 -

け乾燥、ネック加工、フランジ加工、を行って、350g用のシームレス缶を得た。成形上問題はなかった。

次いで、クロスカット試験、パック試験及び蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。

表3に示したように、クロスカット試験における腐食、パック試験におけるデント部腐食、レトルト試験による腐食の発生は認められず、良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

(実施例16)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。この樹脂被覆金属板は耐デント性、密着性に優れたものであった。

この樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径152mmの円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞りーしごきカップを得た。

この深絞りカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径：66mm

カップ高さ：127mm

素板厚に対する缶壁部の厚み：45%

素板厚に対するフランジ部の厚み：77%

この深絞りしごきカップを、常法に従いドーミング成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷

- 37 -

後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、を行って、350g用のシームレス缶を得た。成形上問題はなかった。

次いで、クロスカット試験、パック試験及び蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。

表3に示したように、クロスカット試験における腐食、パック試験におけるデント部腐食、レトルト試験による腐食の発生は認められず、良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

(実施例17)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。この樹脂被覆金属板は耐デント性、密着性に優れたものであった。

次いで、樹脂被覆金属板を、樹脂被覆面が蓋の内面側となるように直径68.7mmの蓋を打ち抜き、次いで蓋の外側面にパーシャル開口型のスコア加工(幅22mm、スコア残厚110 μ m、スコア幅20 μ m)、リベット加工並びに開封用タブの取り付けを行い、SOT蓋の作製を行った。成形上、問題はなかった。

次いで作製したSOT蓋を用い、パック試験、耐レトルト試験を行った。いずれも腐食の発生は認められず、金属缶用の蓋として優れたものであると評価された。

(比較例1～4)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントE R V試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。実施例に比較し、耐食性、耐デント性、密着性に劣るものであった。

また、この樹脂被覆金属板を用いて、実施例1～15と同様の条件で、シームレス缶の作製を試みたが、深絞りカップ成形途中で、フィルムの破断、デラミが発生し、後の評価に供せるシームレス缶を得ることができなかったものもあり、また成形できてもクロスカット試験における腐食、パック試験における腐食、レトルト試験による腐食の発生が認められた。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は飲料保存用に不適であると評価された。
(比較例5)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントE R V試験、密着性試験に供した。その結果を表3にまとめた。実施例に比較し、耐食性、耐デント性、密着性に劣るものであった。

また、この樹脂被覆金属板を用いて、実施例16と同様の条件にて、シームレス缶を作製した。成形上問題はなかった。

次いで、クロスカット試験、パック試験及び蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。

表3に示したようにクロスカット試験における腐食、パック試験における腐食、レトルト試験による腐食の発生が認められた。これらの結果より、ここで得られたシーム

レス缶は飲料保存用に不適であると評価された。

(比較例 6)

作製した樹脂被覆金属板を平板デント E R V 試験、密着性試験に供した。その結果を表 3 にまとめた。実施例に比較し、密着性は劣るものであった。

実施例 17 と同様に S O T 蓋の作製を試みた結果、スコア部でフィルムの亀裂が認められた。また、パック試験、レトルト試験において、腐食が認められた。このため、金属缶用の蓋として不適のものとであると評価された。

(実施例 18)

作製した樹脂被覆金属板を平板デント E R V 試験に供した。その結果を表 6 にまとめた。どの樹脂被覆金属板も耐デント性に優れたものであった。

これらの樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径 140 mm の円盤を打ち抜き、絞り加工を行い、絞りカップを得た。次いでこの絞りカップに 2 度の曲げ伸ばし・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。

このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径：52 mm

カップ高さ：141 mm

素板厚に対する缶壁部の厚み 37 %

素板厚に対するフランジ部に対応する部分の厚み 69 %

このシームレスカップを、常法に従い底成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口

- 40 -

端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工、を行って、内容量250ml用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。

次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デント試験に供した。

表6に示したように、レトルト試験による腐食の発生は認められず、また、缶デント試験の結果も良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

(比較例7～9)

作製した樹脂被覆金属板を平板デントERV試験、密着性試験に供した。その結果を表6にまとめた。実施例に比較し、耐デント性は劣るものであった。

また、この樹脂被覆金属板を用いて、実施例18と同様の条件にて、シームレス缶を作製した。成形上、問題はなかった。

次いで、蒸留水充填によるレトルト処理試験及び缶デント試験に供した。

表6に示したように、レトルト試験による腐食の発生が認められ、また、缶デント試験の結果も劣っていた。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に適さないものであると評価された。

(比較例10)

表6に示すような樹脂の製膜を試みたところ、押出機のトルクオーバーにより製膜できなかったためその後の

評価は行わなかった。

< 実施例 19 ~ 21 >

作製した積層体を平板デント E R V 試験、密着性試験に供した。その結果を表 8 にまとめた。どの積層体も耐デント性、密着性に優れたものであった。

これらの積層体にワックス系潤滑剤を塗布し、直径 166 mm の円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞りーしごきカップを得た。

この深絞りカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径：66 mm

カップ高さ：128 mm

素板厚に対する缶壁部の厚み 65 %

素板厚に対するフランジ部の厚み 77 %

この深絞りしごきカップを、常法に従いドーミング成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工を行って 350 g 用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。

次いで、パック試験及び蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。

表 8 に示したように、パック試験におけるデント部腐食、レトルト試験による腐食の発生は認められず、良好であった。これらの結果より、ここで得られたシ

- 42 -

ームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

< 比較例 1 2 >

作製した積層体を平板デント E R V 試験、密着性試験に供した。その結果を表 3 にまとめた。実施例に比較し、耐デント性、密着性は劣るものであった。

また、この積層体を用いて、実施例 1 9 ~ 2 1 と同様の条件にて、シームレス缶の作製を試みたが、深絞りカップ成形途中で、デラミが発生し、後の評価に供せるシームレス缶を得ることが出来なかった。

【 表 1 】

ポリエステル樹脂明細

組成名	ポリエステル 1		ポリエステル 2		ブレンド比 ポリエステル 1 / ポリエステル 2 (重量比)
	共重合成分	共重合割合 (mol%)	共重合成分	共重合割合 (mol%)	
A	無し	0			
B	イフタル酸	5			
C	イフタル酸	15			
D	無し	0	フタルジカルボン酸	92	80/20
E	シクロヘキサジメチロール	5			

【 表 2 】

エチレン系重合体明細

組成名	種類	商品名及びグレード	購入先
A	アイオノマー	ハイミラン #1557	三井・デュポンポリケミカル(株)
B	アイオノマー	ハイミラン #1707	三井・デュポンポリケミカル(株)
C	エチレン・メタクリル酸共重合体	ニユクレル N1108C	三井・デュポンポリケミカル(株)
D	エチレン・アクリル酸共重合体	ブリマコール #3330	ダウ・ケミカル日本(株)
E	エチレン・メチルメタクリレート共重合体	アクリフト WK307	住友化学工業(株)
F	エチレン・オクテン-1共重合体	アフィニティー PL1840	ダウ・ケミカル日本(株)

【表 3】

樹脂被覆金属板明細および評価結果

	ポリエステル		エチレン系重合体		トコフェロール		基材	平板デント	密着性	成形性		クロスカット試験	バック試験	レトリート試験
	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)	添加量 (重量%)				EBV試験	対象			
実施例1	A	80	A	19.9	0.1	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	腐食
実施例2	A	80	A	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例3	A	80	A	18.5	1.5	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例4	A	80	A	17.5	2.5	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例5	A	90	A	9.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例6	A	60	A	39.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例7	A	80	B	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例8	A	80	C	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例9	A	80	D	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例10	A	80	A/E=1/1ブレ ンド(重量比)	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例11	A	80	A/F=1/1ブレ ンド(重量比)	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例12	B	80	A	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例13	C	80	A	19.0	1.0	TFS ^o	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例14	D	80	A	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例15	E	80	A	19.0	1.0	TFS	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例16	B	80	A	19.0	1.0	アルミ	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
実施例17	B	80	A	19.0	1.0	アルミ	○	○	缶	良好	○	腐食	なし	なし
比較例1	A	80	A	20.0	0.0	TFS	○	×	缶	良好	×	腐食大	腐食大	腐食大
比較例2	A	80	A	16.5	3.5	TFS	○	×	缶	良好	×	腐食大	腐食大	腐食大
比較例3	A	90	A	0.0	1.0	TFS	×	×	缶	破断	---	---	---	---
比較例4	A	45	A	54.0	1.0	TFS	○	×	缶	破断	---	---	---	---
比較例5	B	80	A	20.0	0.0	アルミ	○	×	缶	良好	×	腐食大	腐食大	腐食大
比較例6	B	80	A	20.0	0.0	アルミ	○	×	缶	亀裂	---	---	---	腐食大

【 表 4 】

ポリエステル樹脂

組成名	固有粘度	共重合成分	共重合割合 (mol%)
A	0.58	無し	0
B	0.72	無し	0
C	0.85	無し	0
D	0.90	イソフタル酸	5
E	1.55	無し	0

【 表 5 】

アイオノマー樹脂

組成名	メルトフローレート	融点
A	0.9	88
B	5.0	91
C	14.0	90

【表 6】

脂樹覆被

[illegible]

【表7】

エチレン系重合体明細

組成名	種類	グレード	メルトフローレート	購入先
A	アイオノマー	ハイミラン1706	0.9	三井・デュポンポリケミカル(株)
B	エチレン・ブテン共重合体	EBM 2021P	1.3	日本合成ゴム(株)

【表8】

	ポリエステル 添加量 (重量%)	エチレン系重合体A 添加量 (重量%)	エチレン系重合体B 添加量 (重量%)	トコフェロール 添加量 (重量%)	基材	平板デント ERV試験	密着性	成形性		クロスカット試験	バック試験	レトルト試験
								対象	結果			
実施例19	80	10	10	0.5	TFS	○	○	缶	良好	○	なし	なし
実施例20	96	1.0	4.0	0.5	TFS	○	○	缶	良好	○	なし	なし
実施例21	50	25	25	0.5	TFS	○	○	缶	良好	○	なし	なし
比較例12	40	50	10	0.5	TFS	×	×	缶	剝離	—	—	—

請 求 の 範 囲

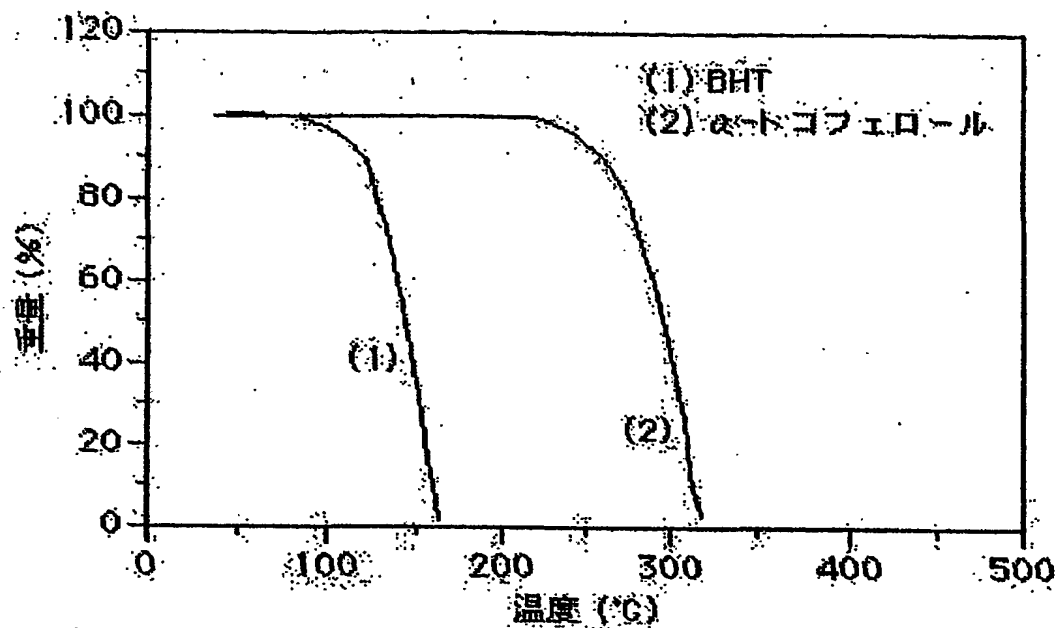
1. 金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性樹脂層とから成る樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性樹脂層がポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成り、且つ前記樹脂層にトコフェロール乃至その誘導体を0.05乃至3重量%含有することを特徴とする樹脂被覆金属板。
2. 前記ポリエステルとエチレン系重合体とを、95:5乃至50:50の重量比で含有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。
3. 前記樹脂層の温度260℃及び剪断速度122sec⁻¹における熔融粘度が2000～10000センチポイズであり、樹脂層中のポリエステルの固有粘度(IV)が0.6～1.5の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂被覆金属板。
4. エチレン系重合体がアイオノマー樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。
5. 前記樹脂層中のアイオノマー樹脂の平均粒径が5μm以下の分散層として存在していることを特徴とする請求項4に記載の樹脂被覆金属板。
6. 前記樹脂層中のアイオノマー樹脂が金属種として亜鉛を含むアイオノマー樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂被覆金属板。

- 50 -

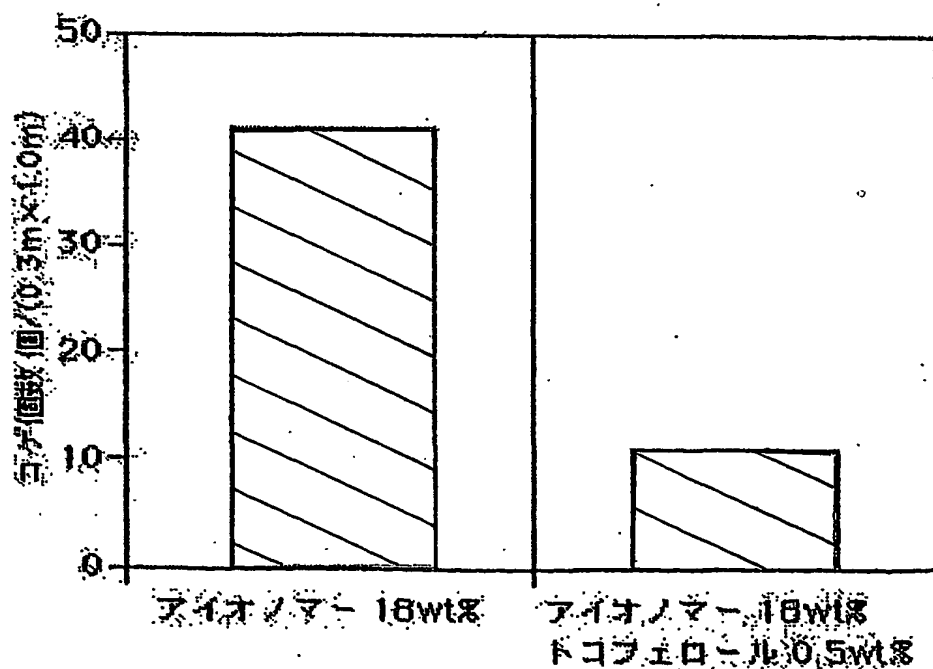
7. 請求項1乃至6の何れかに記載の樹脂被覆金属板を前記被覆層が缶内面となるように成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶。
8. 請求項1乃至7の何れかに記載の樹脂被覆板を前記被覆層が缶蓋内面となるように成形して成ることを特徴とする樹脂被覆金属缶蓋。

1 / 2

第 1 図

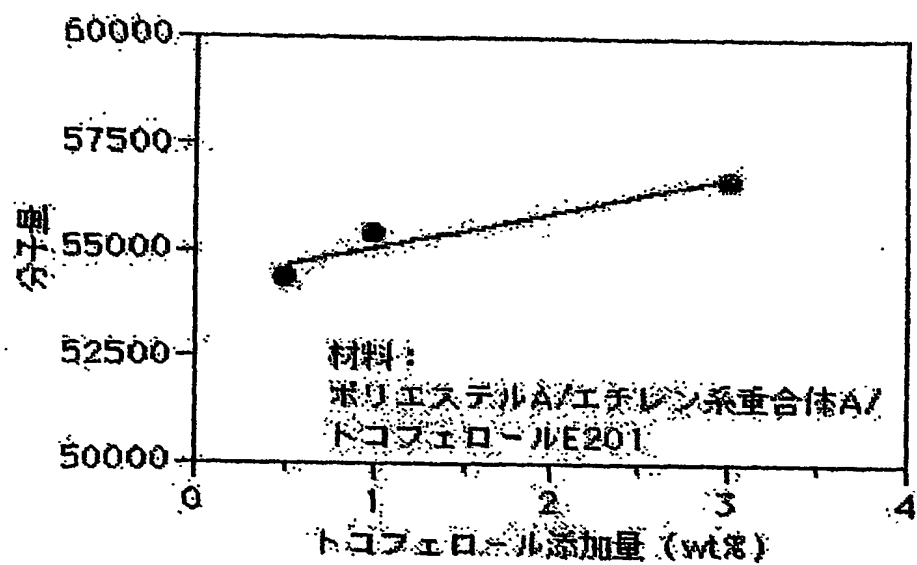


第 2 図

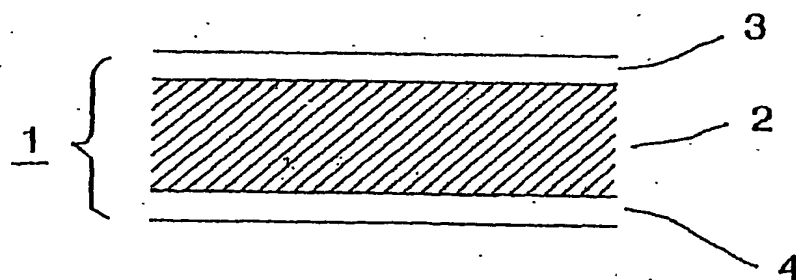


2 / 2

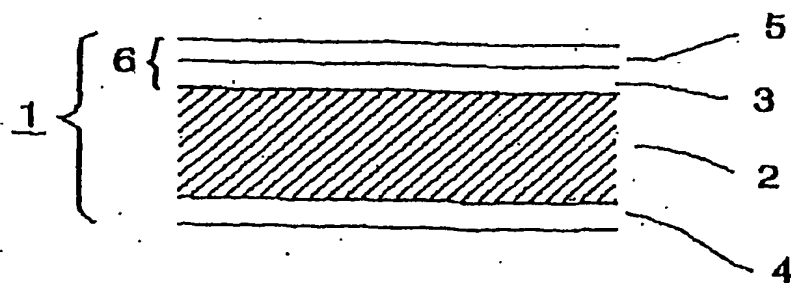
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-235784 A (Hiroshi UENO), 31 August, 1999 (31.08.99), (Family: none)	1-8
A	JP 7-285203 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), (Family: none)	1-8
A	JP 7-276564 A (Toray Ind. Inc), 24 October, 1995 (24.10.95), (Family: none)	1-8
A	JP 7-195617 A (Toyo Seikan Kaisha Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95), (Family: none)	1-8
A	JP 4-25455 A (Dainippon Insatsu Kabushiki Kaisha), 29 January, 1992 (29.01.92), (Family: none)	1-8
A	JP 7-138387 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95),	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier document but published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2001 (10.08.01)Date of mailing of the international search report
21 August, 2001 (21.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	(Family: none) JP 7-207039 A (Toray Ind. Inc), 08 August, 1995 (08.08.95), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷B32B15/08

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-235784 A (上野 博) 31. 8月. 1999 年 (31. 08. 99), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-285203 A (東洋紡績株式会社) 31. 10月. 1995年 (31. 10. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-276564 A (東レ株式会社) 24. 10月. 19 95年 (24. 10. 95), (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 08. 01

国際調査報告の発送日
21.08.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
小石 真弓
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4S 9727

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 7-195617 A (東洋製罐株式会社) 1. 8月. 1995年 (01. 08. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 4-25455 A (大日本印刷株式会社) 29. 1月. 1992年 (29. 01. 92), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-138387 A (東洋紡績株式会社) 30. 5月. 1995年 (30. 05. 95), (ファミリーなし)	1-8
A	J P 7-207039 A (東レ株式会社) 8. 8月. 1995年 (08. 08. 95), (ファミリーなし)	1-8